

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年3月20日 (20.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/022594 A1

- (51) 国際特許分類: **B41N 1/12** (ARAKI,Yoshifumi) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 市川成島 690-13-201 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08811
- (22) 国際出願日: 2002年8月30日 (30.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-268892 2001年9月5日 (05.09.2001) JP  
特願2002-72002 2002年3月15日 (15.03.2002) JP  
特願2002-173022 2002年6月13日 (13.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横田 昌久 (YOKOTA,Masahisa) [JP/JP]; 〒192-0914 東京都 八王子市片倉町 937-130 Tokyo (JP). 留場 啓 (TOMEBA,Kei) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 市川成島 690-1 Shizuoka (JP). 山田 浩 (YAMADA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 市川成島 100 旭化成西アパート 825 Shizuoka (JP). 荒木 祥文
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, IL, MC, NI, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR PRINTING PLATE PRECURSOR CAPABLE OF LASER ENGRAVING

(54) 発明の名称: レーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物

(57) Abstract: A photosensitive resin composition for printing plate precursors capable of laser engraving which comprises: (a) 100 parts by weight of a resin which has a number-average molecular weight of 1,000 to 100,000, contains polymerizable unsaturated groups in a number of at least 0.7 per molecule on the average, and is a plastomer at 20°C; (b) 5 to 200 parts by weight of an organic compound having a number-average molecular weight lower than 1,000 and containing at least one polymerizable unsaturated group per molecule, and (c) 1 to 100 parts by weight of an inorganic porous material. Also provided is a printing plate precursor capable of being laser-engraved which is produced from the photosensitive resin composition.

[続葉有]

WO 03/022594 A1



---

(57) 要約:

本発明は、(a) 数平均分子量が1,000～100,000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する、20℃でプラストマーである樹脂100重量部と、(b) 数平均分子量が1,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、(c) 無機多孔質体1～100重量部を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物、並びに上記感光性樹脂組成物を用いて製造した、レーザー彫刻可能な印刷原版を開示する。

## 明 細 書

## レーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、レーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物に関する。更に詳細には、(a)数平均分子量が1,000～100,000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する、20℃でプラストマーである樹脂と、(b)数平均分子量が1,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物と、(c)無機多孔質体を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物に関する。本発明の感光性樹脂組成物を用いると、高い版厚精度及び寸法精度を有し、レーザー彫刻の際に発生するガスが少なく、レーザー彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さい印刷版を製作することができる。更に本発明は、本発明の感光性樹脂組成物を用いたレーザー彫刻可能な印刷原版に関する。

## 従来技術

段ボール、紙器、紙袋、軟包装用フィルム (flexible packaging film) などの包装材や壁紙、化粧板などの建築材の製造、並びにラベル印刷などに用いられるフレキソ印刷は、

各種の印刷方式の中でその比重を高めている。フレキソ印刷用印刷版の製作には、通常、感光性樹脂が用いられており、液状の樹脂、又はシート状に成形された固体樹脂板の上にフォトマスクを置き、光を照射して樹脂の架橋反応を行い、その後、マスクされていた非架橋部分を現像液で洗い落とすという方法が用いられてきた。近年、感光性樹脂表面にブラックレーヤーという薄い光吸収層を設け、レーザー光を照射してブラックレーヤーをアブレーション(蒸発)させて感光性樹脂板上に直接マスク画像を形成し、形成したマスク画像の上から光を照射して架橋反応を行い、光の未照射部分である非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキソCTP

(Computer to Plate)という技術が開発された。この方法は、印刷版製作の効率が改善されていることから、いろいろな分野で採用が進みつつある。しかしながら、この方法においても現像工程が必要であり、印刷版製作効率の改善は限られたものである。従って、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成する、現像工程が不要な技術の開発が求められている。

レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成する現像不要な方法として、直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。既に凸版印刷版やスタンプの作成に使用されており、印刷原版の材料も種々のものが知られている。

例えば、日本国特公昭47-5121号公報(米国特許3

549733号明細書に対応)では、ポリオキシメチレンまたはポリクロラルを印刷原版として用いることが開示されている。また日本国特表平10-512823号公報(ドイツ国特許A19625749号に対応)には、シリコーンポリマーもしくはシリコーンフッ素ポリマーを印刷原版に用いることが記載されており、この公報の実施例では、アモルファスシリカ等の充填剤を上記ポリマーに配合している。しかし、これらの公報に記載の発明では感光性樹脂は用いられておらず、また、日本国特表平10-512823号公報でアモルファスシリカをポリマーに添加する目的は、機械的物性の強化と高価なエラストマー量を減らすことである。更に、アモルファスシリカの形状については特に記載はない。

日本国特開2001-121833号公報(欧州特許公開1080883号公報に対応)には、シリコーンゴムにレーザー光線の吸収体としてカーボンブラックを混合したものを印刷原版に用いるという記載がある。しかし、この公報の発明も、感光性樹脂を用いたものではない。

日本国特開2001-328365号公報には、グラフト共重合体を使用することを特徴とする印刷原版的材料が開示されており、グラフト共重合体の機械的物性を強化するために、可視光の波長よりも小さな粒子径の無孔質シリカを共重合体に混合してもよいと記載されている。この公報には、レーザー彫刻によって発生する液状カスの除去に関する記載

はない。また、実施例においては、溶剤を含有させることで液状化した感光性樹脂を用いてシートを作製しているが、溶剤を乾燥除去する工程が必須である。更に溶剤の使用に伴う作業環境の整備が必要であり、厚さが数mmの印刷原版を形成するにあたっては、印刷原版内部の溶剤を完全に乾燥除去することの困難性などの問題がある。

日本国特開2002-3665号公報では、エチレンを主成分とするエラストマー材料が使用されており、樹脂の補強硬化を目的としてシリカを混合してもよいと記載されている。この公報の実施例では、樹脂100重量部に対して多孔質シリカ50重量部を混合しており、シリカ混合物率が50wt%極めて高い。また、シリカ以外の白色系補強剤である炭酸カルシウムを更に50重量部添加しているので、補強剤の全添加量は100重量部に及ぶ。従って、シリカの使用は、従来のゴムの補強を目的とした技術を越えるものではない。更に感光性樹脂を用いているものではなく、熱で樹脂を硬化させているため、硬化速度が遅く、そのためシートの作製精度が劣る。

ドイツ国特許A19918363号公報には、再生原料をベースにした重合物を用いて印刷原版を作製する発明が開示されている。この公報には、熱硬化性樹脂の他に感光性樹脂の記載があり、実施例では、熱硬化性樹脂にカーボンブラックを混合して用いている。カーボンブラックを少量混合する

だけでも樹脂の光線透過性が極めて低くなるので、1 wt % を越える量のカーボンブラックを感光性樹脂に含有させた樹脂組成物は、内部まで十分硬化させることができない。このような樹脂組成物はレーザー彫刻印刷版には適していない。特に液状感光性樹脂を用いた場合、カーボンブラックによる硬化性の低下は顕著である。更に、この特許には、カーボンブラック以外の無機多孔質体に関する記載も、レーザー彫刻によって発生する液状カスの除去に関する記載もない。

また、日本国特許 2 8 4 6 9 5 4 号（米国特許第 5 7 9 8 2 0 2 号）及び日本国特許 2 8 4 6 9 5 5 号（米国特許第 5 8 0 4 3 5 3 号）には S B S（ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレン）、S I S（ポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレン）、S E B S（ポリスチレン - ポリエチレン / ポリブタジエン - ポリスチレン）等の熱可塑性エラストマーを機械的、光化学的、熱化学的に強化した材料を用いることが開示されている。熱可塑性エラストマーからなる印刷原版に赤外線領域の発振波長を有するレーザーを用いて彫刻を実施すると、レーザービーム径の寸法を大きく逸脱した部分の樹脂までが熱によって溶融するため、高解像度の彫刻パターンを形成することができない。そのため、熱可塑性エラストマー層に充填剤を添加することにより機械的物性を強化することが必須とされている。上記した特許では、熱可塑性エラストマー層の機械的物性の強化とレーザー光の吸収性向

上を目的として、機械的物性を強化する効果の極めて高いカーボンブラックを混合している。しかしながら、カーボンブラックが混合されているために、光を用いてエラストマーの光化学的強化を試みる場合には、光線透過性が犠牲になる。従って、これらの材料をレーザー彫刻すると除去が難しいカス（液状の粘稠物を含む）が大量に発生し、その処理に多大な時間を要するばかりでなく、レーザー光の照射により融解した部分とレリーフパターンとして残る部分との境界が不明瞭となったり、レリーフパターンとして残る部分の端が盛り上がった状態となったり、溶融したものがレリーフパターンの表面あるいは境界部に付着したり、網点の形状が崩れるなどの問題が発生する。

また、レーザー彫刻の際に樹脂の分解生成物であると推定される液状のカスが多量に発生すると、レーザー装置の光学系を汚すばかりでなく、レンズ、ミラー等の光学部品の表面に付着した液状樹脂が焼きつきを発生させ、装置上のトラブルの大きな要因となる。

このように、これまで種々のレーザー彫刻用の材料が提案されている。しかし版厚精度及び寸法精度が高く、且つレーザー彫刻が容易で、カスの発生に伴う問題を解決した、レーザー彫刻用の原版を製造するための材料は知られていなかった。



## 発明の概要

以上のような状況に鑑み、本発明者らは、レーザー光照射により樹脂を除去して印刷版を形成するための印刷原版に適した感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を行った。その結果、驚くべきことに、レーザー光照射により分解し易い感光性樹脂と、分解し易い樹脂を用いるが故に多量に発生する粘稠性の液状カスを吸収除去するための無機多孔質体とを包含する樹脂組成物を用いると、高い版厚精度（即ち、版全体の厚みが均一である）及び高い寸法精度を有し、レーザー彫刻の際に発生するカスが少なく、レーザー彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さい印刷原版の作製が可能であることを見出した。本発明はこのような新たな知見に基づいて完成されたものである。

従って、本発明の主たる目的は、彫刻カスが多量に発生する凸版印刷版形成に特に有効な感光性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の感光性樹脂組成物を用いたレーザー彫刻可能な印刷原版を提供することにある。

## 発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、（a）数平均分子量が1,000～100,000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽

和基を含有する、20℃でプラストマーである樹脂100重量部と、

(b) 数平均分子量が1,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、

(c) 無機多孔質体1～100重量部  
を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物が提供される。

次に本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. (a) 数平均分子量が1,000～100,000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する、20℃でプラストマーである樹脂100重量部と、

(b) 数平均分子量が1,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、

(c) 無機多孔質体1～100重量部  
を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

2. 無機多孔質体(c)の数平均粒子径が0.1 $\mu$ m～100 $\mu$ mであり、平均細孔径が1nm～1,000nmであり、

且つ細孔容積が  $0.1 \text{ ml/g} \sim 10 \text{ ml/g}$  であること特徴とする、前項 1 に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

3. 感光性樹脂組成物が、(d) 光重合開始剤を更に包含することを特徴とする、前項 1 または 2 に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

4. 有機化合物 (b) の少なくとも  $20 \text{ wt\%}$  が脂環式官能基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する化合物であることを特徴とする、前項 1 ～ 3 のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

5. 無機多孔質体 (c) の比表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、且つ吸油量が  $10 \text{ ml}/100 \text{ g} \sim 2,000 \text{ ml}/100 \text{ g}$  であることを特徴とする、前項 1 ～ 4 のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

6. 凸版印刷原版用であることを特徴とする、前項 1 ～ 5 のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

## 10

7. シート状または円筒状に成形した感光性樹脂組成物の硬化物であって、無機多孔体を含むことを特徴とするレーザー彫刻可能な印刷原版。

8. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、印刷原版層は請求項7に記載の印刷原版からなり、エラストマー層のショアA硬度は20～70であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

9. エラストマー層が、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、前項8に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

10. 前項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして

成形した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめる

ことを包含する方法によって得られうるレーザー彫刻可能な印刷原版。

11. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版

## 1 1

であって、印刷原版層は前項 1 0 に記載の印刷原版からなり、エラストマー層のショア A 硬度は 2 0 ～ 7 0 であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

1 2. エラストマー層が、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、前項 1 1 に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

1 3. 前項 1 ～ 6 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして

成型した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめる

ことを包含する方法で得られたレーザー彫刻可能な印刷原版。

1 4. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも 1 層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、印刷原版層は前項 1 3 に記載の印刷原版からなり、エラストマー層のショア A 硬度は 2 0 ～ 7 0 であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

1 5. エラストマー層が、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、前項 1 4 に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感光性樹脂組成物は、(a) 数平均分子量が1, 000～100, 000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する、20℃でプラストマーである樹脂100重量部と、(b) 数平均分子量が1, 000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、(c) 無機多孔質体1～100重量部を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物である。本発明において「レーザー彫刻可能な印刷原版」とは、樹脂硬化体であって、印刷版の基本材料となる、レーザー彫刻を施す前の硬化体である。

本発明の樹脂組成物は、その主要成分である樹脂(a)がプラストマーであることから、樹脂組成物も20℃でプラストマーである。本発明において「プラストマー」とは、高分子学会編「新版高分子辞典」(日本国、朝倉書店、1988年発行)に記載されているように、容易に流動変形し、かつ冷却により変形された形状に固化できるという性質を有する高分子体を意味する。プラストマーは、エラストマー(外力を加えたときに、その外力に応じて瞬時に変形し、かつ外力を除いたときには、短時間に元の形状を回復する性質を有するもの)に対応する言葉である。本発明の感光性樹脂組成物

の20℃における粘度は、好ましくは10 Pa・s～10 k Pa・s、より好ましくは50 Pa・s～5 k Pa・sである。粘度がこの範囲内の場合には、シート状あるいは円筒状の印刷原版に樹脂組成物を成形し易く、プロセスも簡便である。一方、粘度が10 Pa・s未満の場合には、無機多孔質体によるガス吸収性能が不十分となる。この理由は明確ではないが、無機多孔質体粒子中の細孔あるいは空隙に低粘度の感光性樹脂組成物が侵入し、細孔あるいは空隙を埋めてしまうためではないかと考えられる。更に、粘度が10 Pa・s未満の樹脂組成物を用いて印刷原版を作製すると、印刷原版の機械的強度が不十分となる。又、円筒状印刷原版の成形が困難であり、形状の保持が難しい。一方、樹脂組成物の粘度が10 k Pa・sを超える場合には、常温では成型が難しく、加工が困難である。本発明の樹脂組成物がプラスチックであることにより、これから得られるレリーフ画像作成用原版をシート状、もしくは円筒状に成形する際に、良好な厚み精度や寸法精度を達成することができる。

本発明の感光性樹脂組成物に用いる樹脂(a)は、20℃でプラスチックであり、数平均分子量が1,000～100,000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する樹脂であれば特に限定はない。

樹脂(a)の数平均分子量は1,000～100,000

であり、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは5,000~100,000である。この範囲内の数平均分子量を有する樹脂(a)を用いて製造した樹脂組成物は加工が容易であり、しかも、後に架橋して作成する原版が強度を保ち、この原版から作成したレリーフ画像は強く、繰り返しの使用にも耐えられる。一方、樹脂(a)の数平均分子量が1,000未満の場合には、樹脂組成物を用いて作成した印刷原版の強度が不十分となり、数平均分子量が100,000を超える場合には、感光性樹脂組成物の粘度が過度に上昇し、シート状や円筒状のレーザー彫刻印刷原版を作製する際に加熱押し出し等の複雑な加工方法が必要となる。尚、樹脂(a)の数平均分子量は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフ)法を用いて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて求めた。

更に樹脂(a)は、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する。本発明において「重合性不飽和基」とは、ラジカルまたは付加重合反応に関与する重合性不飽和基である。ラジカル重合反応に関与する重合性不飽和基の好ましい例としては、ビニル基、アセチレン基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などが挙げられる。付加重合反応に関与する重合性不飽和基の好ましい例としては、シンナモイル基、チオール基、アジド基、開環付加反応するエポキシ基、オキセタン基、環



状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビシクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等が挙げられる。

樹脂(a)の分子中に存在する重合性不飽和基には、高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接付いているものが含まれる。樹脂(a)が、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有すると、本発明の樹脂組成物を用いて作製した印刷原版は機械的強度に優れ、レーザー彫刻時にレリーフ形状が崩れ難くなる。さらにその耐久性も良好で、繰り返しの使用にも耐えられる。印刷原版の機械的強度を考慮すると、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は1を越える量が更に好ましい。重合性不飽和基の数が増えると、樹脂組成物の耐溶剤性や機械的強度が向上する。1分子あたりの重合性不飽和基の数は、分子の両末端に重合性不飽和基が存在する場合には2であるが、分子が分岐構造を有する場合には、2を超える場合もある。従って、1分子当たりの重合性不飽和基の数の上限を限定することはできないが、20程度であると考えられる。樹脂(a)1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は、NMR(核磁気共鳴スペクトル)による分子構造解析法で求めた。本発明においては、 $^1\text{H}$ (プロトン)NMRを測定に用いたが、 $^{13}\text{C}$ -NMRを併用しても構わない。分解能の観点から、プロトンNMRの場

合、測定周波数が100MHz以上の装置を用いることが好ましい。

上記した条件をすべて満足する樹脂(a)の具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロオレフィン類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルエーテル等のC-C連鎖高分子の他、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル類、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、ナイロン、ポリウレア、ポリイミド等の主鎖にヘテロ原子を有する重合体等が挙げられる。樹脂(a)としては、1種若しくは2種以上の重合体を用いることができる。複数の重合体を用いる場合の形態としては共重合体とブレンドのどちらでもよい。

特にフレキシ印刷版用途のように柔軟なレリーフ画像が必要な場合には、少なくとも樹脂(a)の一部としてガラス転移温度が20℃以下、さらに好ましくは0℃以下のプラスチックを用いることが好ましい。このようなプラスチックとして、例えばポリエチレン、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン等の炭化水素類、

アジペート、ポリカプロラクトン等のポリエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル類、脂肪族ポリカーボネート、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン類、(メタ)アクリル酸及び/またはその誘導体の重合体及びこれらの混合物やコポリマー類があげられる。ガラス転移温度が低いプラストマーは、樹脂(a)全体に対して30wt%~100wt%使用することが好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物をエンボス加工などの用途に用いる場合には、ポリウレタンやポリイミド等の硬い樹脂が好ましい。

重合性不飽和基を有する樹脂(a)を製造する方法としては、例えば、重合性の不飽和基を重合体の分子末端に直接導入する方法が挙げられる。別法としては、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、ケトン基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基などの反応性基を複数有する、分子量が数千程度の上記のような重合体と、重合体の反応性基と結合しうる基を複数有する結合剤(例えば、反応性基が水酸基やアミノ基の場合には、ポリイソシアネートなど)とを反応させて、分子量の調節や重合体末端の結合性基への変換を行った後、この末端結合性基と反応する基と共に重合性不飽和基を有する有機化合物を重合体と反応させて、末端に

重合性不飽和基を導入する方法などが挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物に使用する有機化合物（b）は数平均分子量が1,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物である。有機化合物（b）と樹脂（a）との混合の容易さを考慮すると、有機化合物（b）の数平均分子量は1000未満でなければならない。感光性樹脂の設計においては、分子量の比較的大きい化合物と分子量の比較的小さい化合物を組み合わせることは、硬化後に優れた機械的物性を示す組成物を製造するのに効果的である。低分子化合物のみで感光性樹脂組成物を設計すると、硬化物の収縮が大きくなり、硬化に時間がかかるなどの問題が発生する。また、高分子化合物のみで感光性樹脂組成物を設計すると、硬化が進まず、優れた物性を示す硬化物を得ることができない。従って、本発明においては、分子量の大きな樹脂（a）と分子量の小さな有機化合物（b）とを組み合わせる。

有機化合物（b）の数平均分子量は下記のようにして求めた。まず、GPC法を用いて測定した数平均分子量 $M_n$ と重量平均分子量 $M_w$ の比、即ち、多分散度 $M_n/M_w$ が1.1以上の場合には、GPC法で求められる $M_n$ を数平均分子量とした。多分散度が1.0以上で1.1未満の単一ピークの場合には、分子量分布が極めて狭いため、GPC-MS法（ゲル浸透クロマトグラフ法で分離した各成分について、質

量分析を行う方法)を用いて求めた値を数平均分子量とした。多分散度が1.1未満のピークが複数本存在する混合物の場合には、GPC法で求まる各ピークの面積比で重み付けをして、混合物の数平均分子量を有機化合物(b)の数平均分子量とした。

有機化合物(b)の有する「重合性不飽和基」とは、樹脂(a)と同様に、ラジカルまたは付加重合反応に関与する重合性不飽和基である。ラジカル重合反応に関与する重合性不飽和基の好ましい例としては、ビニル基、アセチレン基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などが挙げられる。付加重合反応に関与する重合性不飽和基の好ましい例としては、シンナモイル基、チオール基、アジド基、開環付加反応するエポキシ基、オキセタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビスクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等が挙げられる。有機化合物(b)の有する重合性不飽和基の数は、1分子あたり1以上である限り特に限定はなく、その上限を限定することはできないが、10程度であると考えられる。樹脂(a)と同様に、有機化合物(b)の有する重合性不飽和基の数も、 $^1\text{H-NMR}$ で求めた値である。

有機化合物(b)の具体例としては例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類；

## 20

アセチレン類；（メタ）アクリル酸及びその誘導体；ハロオレフィン類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド及びその誘導体；アリルアルコール、アリルイソシアネート等のアリル化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体；酢酸ビニル類；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカルバゾール等が挙げられる。種類の豊富さ、価格、レーザー光照射時の分解性等の観点から（メタ）アクリル酸及びその誘導体が好ましい。感光性樹脂組成物の用途に応じて、1種又は2種以上の有機化合物（b）を用いることができる。

前記化合物の誘導体の例としては、シクロアルキル、ビシクロアルキル、シクロアルケン、ビシクロアルケンなどの脂環式の骨格を有する化合物；ベンジル、フェニル、フェノキシ、フルオレンなどの芳香族の骨格を有する化合物；アルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、（アルキル／アリルオキシ）ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールのエステルなどが挙げられる。また、窒素、硫黄等をヘテロ原子として含有した複素芳香族化合物であっても構わない。例えば、印刷版用の感光性樹脂組成物においては、印刷インキの溶剤である

## 21

アルコールやエステル等の有機溶剤にによる膨潤を押さえるために、有機化合物（b）が長鎖脂肪族、脂環式または芳香族の骨格を有する化合物を含むことが好ましい。

また、特に堅さを必要とする用途においては、開環付加反応するエポキシ基を有する化合物を有機化合物（b）として用いることが好ましい。開環付加反応するエポキシ基を有する化合物としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などを挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドが付加した化合物の

## 22

ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（プロピレングリコールアジペート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（エチレングリコールアジペート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（カプロラクトン）ジオールジグリシジルエーテル、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3'，4'－エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、1－メチル－3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－1'－メチル－3'，4'－エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス〔1－メチル－3，4－エポキシシクロヘキシル〕エステル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ポリブタジエンやポリイソブレン等のポリジエンに過酢酸を反応させて得られるポリエポキシ化合物、エポキシ化大豆油等を挙げることができる。

本発明においては、有機化合物（b）の少なくとも20wt%、より好ましくは50～100wt%、が脂環式官能基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物であることが好ましい。脂環式官能基及び／又は芳香族官能基を有する有機化合物（b）を用いることで、感光性樹脂組成物の機械的強度及び耐溶剤性を向上させることができる。有機化合物（b）の有する脂環式官能基としては、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、シクロアルケン骨格及びビスシクロアルケンなどが挙げられ、脂環式官能基を有する有機化合物（b）としては、シクロヘキシ



## 23

ルメタクリレートなどが挙げられる。有機化合物（b）の有する芳香族官能基としては、ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、フルオレン基などが挙げられ、芳香族官能基を有する有機化合物（b）としては、ベンジルメタクリレートやフェノキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。芳香族官能基を有する有機化合物（b）は、窒素、硫黄等をヘテロ原子として含有する芳香族化合物であっても構わない。

更に印刷版の反撥弾性を高めるためには、印刷版用感光性樹脂に関する公知の技術知見（例えば、日本国特開平7-239548号に記載されているメタクリルモノマーなど）を利用して有機化合物（b）を適宜選択することができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、無機多孔質体（c）を包含する。無機多孔質体（c）とは、粒子中に微小細孔または微小な空隙を有する無機粒子である。本発明の感光性樹脂組成物は、レーザー照射により切断され易いように比較的分子量の低い感光性樹脂を採用しているため、レーザーによって分子が切断されると、低分子のモノマーやオリゴマー類からなる粘稠性の液状カスが大量に発生する。そこで、本発明においては、この液状カスを吸収除去するために多孔質の無機吸収剤を用いている。更に、無機多孔質体（c）の存在によって、版面のタックも防止している。無機多孔質体による液状カスの除去は、これまでの技術思想に全くない新しい概念である。液状カスを速やかに除去することのできる本発明の感

## 24

光性樹脂組成物は、彫刻カスが多量に発生する凸版印刷版の形成に特に有効である。

本発明においては、無機多孔質体(c)として無機系微粒子を用いる。これはレーザー光照射により溶融あるいは変形せずに、多孔質性を保持させるためである。従って、無機多孔質体(c)の材質については、レーザー照射されても溶融しないこと以外に特に限定はない。しかし、紫外線あるいは可視光線を用いて光硬化させる感光性樹脂組成物の場合、無機多孔質体(c)が黒色の微粒子であると、感光性樹脂組成物内部への光線透過性が著しく低下し、硬化物の物性低下をもたらす。従って、カーボンブラック、活性炭、グラファイト等の黒色微粒子は、本発明の無機多孔質体(c)としては適当でない。

粘稠性の液状カスの除去を効果的に行なうためには、無機多孔質体(c)の数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量、吸油量等の物性が極めて重要な要素となる。感光性樹脂の添加剤として用いられている微粒子の中には、無孔質微粒子や細孔径が小さくて液状カスを十分に吸収できないものも存在する。また、感光性樹脂の分子量や粘度も粘稠性液状カスの除去に大きく影響する。本発明で無機多孔質体(c)として用いる多孔質体は、数平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり、平均細孔径が $1\text{nm} \sim 1,000\text{nm}$ であり、且つ細孔容積が $0.1\text{ml/g} \sim 10\text{ml/g}$

gであることが好ましい。

無機多孔質体(c)の数平均粒径は0.1~100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.5~20 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは3~10 $\mu\text{m}$ である。数平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満の多孔質体を用いると、感光性樹脂組成物より得られる原版をレーザーで彫刻する際に粉塵が舞い、彫刻装置を汚染する。更に、樹脂(a)及び有機化合物(b)と混合する際に、粘度の上昇、気泡の巻き込み、粉塵の発生等を生じやすい。一方、数平均粒径が100 $\mu\text{m}$ を超える多孔質体を用いると、レーザー彫刻した際にレリーフ画像に欠損が生じやすく、印刷物の精細さを損ないやすい。本発明において平均粒径は、レーザー散乱式粒径分布測定装置を用いて測定した値である。

無機多孔質体(c)の平均細孔径は、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収量に極めて大きく影響を及ぼす。平均細孔径の好ましい範囲は、1nm~1,000nm、より好ましくは2nm~200nm、更に好ましくは2nm~50nmである。平均細孔径が1nm未満の場合には、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収性を確保することができず、1,000nmを超えると、粒子の比表面積が小さく、液状カスの吸収量を十分に確保することができない。平均細孔径が1nm未満の場合に液状カスの吸収量が少ない理由については明確になっていないが、液状カスが粘稠性であるため、

## 26

ミクロ孔には入り難いのではないかと考えられる。例えば、ゼオライト、モルデナイト、ホーランドナイト、トドロカイト、フォージャサイト等は1 nm未満のミクロ孔を有する多孔質粒子であり、比表面積も大きいのが、液状カスの除去に関する効果は低い。平均細孔径が2～50 nmのものは特にメソ孔と呼ばれ、メソ孔を有する多孔質粒子が液状カスを吸収する能力が極めて高いことから、無機多孔質体(c)としては特に好ましい。本発明において平均細孔径は、窒素吸着法を用いて測定した値である。また、細孔径分布も、-196℃における窒素の吸着等温線から求められることができる。

無機多孔質体(c)の細孔容積は、好ましくは0.1 ml/g～1.0 ml/g、より好ましくは0.2 ml/g～5 ml/gである。細孔容積が0.1 ml/g未満の場合には、粘稠性液状カスの吸収量が不十分となり、また1.0 ml/gを越えると、粒子の機械的強度が不十分となる。本発明において細孔容積は、窒素吸着法で得られた値である。具体的には、-196℃における窒素の吸着等温線から求めた値である。

本発明者らは、多孔質体の特性を評価する上で、多孔度という新たな概念を導入した。多孔度は、平均粒子径D(単位:  $\mu\text{m}$ )と粒子を構成する物質の密度d(単位:  $\text{g}/\text{cm}^3$ )から算出される単位重量あたりの表面積Sに対する、比表面積Pの比、即ち $P/S$ である。粒子が球形である場合に

## 27

は、粒子1個あたりの表面積は $\pi D^2 \times 10^{-12}$ （単位： $m^2$ ）であり、粒子1個の重量は $(\pi D^3 d / 6) \times 10^{-12}$ （単位： $g$ ）であるので、単位重量あたりの表面積 $S$ は、 $S = 6 / (D d)$ （単位： $m^2 / g$ ）となる。多孔質粒子が球形ではない場合には、注目する粒子が完全に中に入る球を想定し、その球の直径の平均値を平均粒子径 $D$ として、 $S$ を求める。

比表面積 $P$ は、粒子表面に吸着した窒素分子を測定した値を用いる。

粒子径が小さくなればなるほど比表面積 $P$ は大きくなるため、比表面積単独では多孔質体の特性を示す指標として不適當である。そのため、粒子径を考慮し、無次元化した指標として多孔度を取り入れた。本発明で使用する無機多孔質体（c）の多孔度は、好ましくは20以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは100以上である。多孔度が20以上であれば、液状カスの吸着除去に効果がある。

例えば、ゴム等の補強材として広く用いられているカーボンブラックは、比表面積は $150 m^2 / g$ から $20 m^2 / g$ と非常に大きい、平均粒子径は極めて小さく、通常10 nmから100 nmである。カーボンブラックがグラファイト構造を有することは一般的に知られているので、密度をグラファイトの $2.25 g / cm^3$ として多孔度を算出すると、0.8から1.0の範囲の値となり、粒子内部に多孔構造の

ない無孔質体であると考えられる。一方、本願の実施例で用いている多孔質シリカの多孔度は、500を優に越えた高い値である。

更に、より良好な吸着性を得るためには、本発明に用いる無機多孔質体(c)は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g} \sim 2,000\text{ ml}/100\text{ g}$ であることが好ましい。

無機多孔質体(c)の比表面積は、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、レーザー彫刻時の液状カスの除去が不十分となり、また、 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、感光性樹脂組成物の粘度が上昇し、また、チキソトロピー性を抑えることができない。本発明において比表面積は、 $-196^\circ\text{C}$ における窒素の吸着等温線からBET式に基づいて求められた値である。

無機多孔質体(c)の吸油量は、無機多孔質体による液状カスの吸着量を評価する指標であり、無機多孔質体 $100\text{ g}$ が吸収する油の量と定義する。本発明で用いる無機多孔質体(c)の吸油量は、好ましくは $10\text{ ml}/100\text{ g} \sim 2,000\text{ ml}/100\text{ g}$ 、より好ましくは $50\text{ ml}/100\text{ g} \sim 1,000\text{ ml}/100\text{ g}$ である。吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満では、レーザー彫刻時に発生する液状カスの除去に効果はなく、 $2,000\text{ ml}/100\text{ g}$ を越えると無機多孔

質体の機械的強度が不十分になると考えられる。吸油量の測定は、J I S - K 5 1 0 1で行った。

本発明の感光性樹脂生物はレーザー彫刻可能な印刷原版用であるために、無機多孔質体(c)は、特に赤外線波長領域のレーザー光照射により変形あるいは熔融せずに多孔質性を保持することが必要である。従って、無機多孔質体(c)は、950℃において2時間処理した場合の灼熱減量が、15wt%以下、好ましくは10wt%以下であることが望ましい。

無機多孔質体(c)の粒子形状に特に限定はなく、球状、扁平状、針状、無定形、あるいは表面に突起のある粒子などを使用することができる。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジ等の均一な細孔径を有する球状顆粒体なども使用することが可能である。例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカージルコニア多孔質ゲル、メソポーラスモレキュラーシーブ、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス等を用いることができる。

また、層状粘土化合物などのように、層間に数nm～100nmの空隙が存在するものも無機多孔質体(c)として用いることができる。このような化合物においては、層間に存在する空隙(すなわち面間隔)を細孔径と定義し、層間に存在する空間の総量を細孔容積と定義する。これらの値は、窒素の吸着等温線から求めることができる。

本発明において、無機多孔質体(c)は1種類でもよいし、

## 30

2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

従来技術において感光性樹脂の添加剤として用いられているカーボンブラックは、一般的にグラファイト構造、即ち、層状構造を有すると考えられる。層間の面間隔は0.34 nmと極めて狭いので、粘稠性液状カスの吸収は難しい。更に、カーボンブラックは黒色であるため、紫外線から赤外線に至るまで広い波長範囲にわたり強い光吸収特性を有する。従って、感光性樹脂組成物にカーボンブラックを添加し、紫外線等の光を用いて硬化させた場合には、添加量を極めて少量に制限する必要がある、本発明の粘稠性液状カスの吸着・吸収用途での使用には不向きである。

本発明においては、無機多孔質体(c)の細孔あるいは空隙にレーザー光の波長の光を吸収する顔料、染料等の有機色素を取り込ませることもできる。

また、無機多孔質体の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機化合物で被覆する表面改質処理を行い、より親水性化あるいは疎水性化した粒子を用いることもできる。

本発明の感光性樹脂組成物における樹脂(a)、有機化合物(b)、及び無機多孔質体(c)の割合は、通常、樹脂(a)100重量部に対して、有機化合物(b)は5~200重量部、好ましくは20~100重量部である。又、無機多孔質体(c)は1~100重量部、好ましくは1~50重



## 31

量部、より好ましくは2～35重量部、更に好ましくは2～20重量部、最も好ましくは2～15重量部である。

樹脂(a)100重量部に対する有機化合物(b)の割合が5重量部未満の場合には、印刷版などの硬度と引張強伸度のバランスがとりにくいなどの不都合を生じやすく、200重量部を超える場合には、架橋硬化の際の収縮が大きくなり、厚み精度が悪化する傾向が見られる。

又、樹脂(a)100重量部に対する無機多孔質体(c)の量が1重量部未満の場合、樹脂(a)及び有機化合物(b)の種類によっては、版面のタック防止効果や、レーザー彫刻した際に発生した液状カスを除去する効果が不十分となる。無機多孔質体(c)の量が100重量部を超えると、印刷版が脆くなり、透明性が損なわれる場合がある。特に無機多孔質体(c)の量が多い樹脂組成物で作製したフレキシ版は、硬度が高くなりすぎることがある。光、特に紫外線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させてレーザー彫刻印刷原版を作製する場合、光線透過性が硬化反応に影響する。従って、感光性樹脂組成物の屈折率に近い屈折率の無機多孔質体を使用することが有効である。

本発明の感光性樹脂組成物は光もしくは電子線の照射によって架橋させるが、感光性樹脂組成物は、光重合開始剤(d)を更に包含することが好ましい。光重合開始剤(d)は一般に使用されているものから適宜選択すればよく、例え

## 32

ば、日本国、高分子学会編「高分子データ・ハンドブックー基礎編」1986年培風館発行に例示されているラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の開始剤等を使用することができる。本発明においては、光重合開始剤を用いて光重合により感光性樹脂組成物の架橋を行なうことは、貯蔵安定性を保ちながら、生産性良く印刷原版を生産する方法として有用である。光重合開始剤(d)として使用することのできる公知の重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類等の光ラジカル重合開始剤；光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤；及び光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などを例示することができる。光重合開始剤(d)の添加量は、樹脂(a)と有機化合物(b)の合計に対して、0.01~10wt%が好まし

## 33

い。

その他、本発明の感光性樹脂組成物には、用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。

更に本発明は、シート状または円筒状に成形した感光性樹脂組成物の硬化物であって、無機多孔体を含むことを特徴とするレーザー彫刻可能な印刷原版を提供する。本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、上述した本発明の感光性樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。

本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、無機多孔質体を含有する感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて形成したものである。したがって、樹脂（a）および有機化合物（b）の重合性不飽和基が反応することにより3次元架橋構造が形成され、通常用いるエステル系、ケトン系、芳香族系、エーテル系、アルコール系、ハロゲン系溶剤に不溶化する。この反応は、樹脂（a）同士、有機化合物（b）同士、および樹脂（a）と有機化合物（b）と間で起こり、重合性不飽和基が消費される。また、光重合開始剤（d）を用いて架橋硬化させる場合、光重合開始剤が光によって分解されるため、前記架橋硬化物を溶剤で抽出し、GC-MS法（ガスクロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法）、LC-MS法（液体クロマトグラフィーで分離したものを質量分析する

## 34

方法)、GPC-M S法(ゲル浸透クロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法)、LC-NMR法(液体クロマトグラフィーで分離したものを核磁気共鳴スペクトルで分析する方法)を用いて解析することにより、未反応の光重合開始剤および分解生成物を同定することができる。更に、GPC-M S法、LC-NMR法、GPC-NMR法を用いることにより、溶剤抽出物中の未反応の樹脂(a)、未反応の有機化合物(b)、および重合性不飽和基が反応して得られた比較的分子量の生成物についても、溶剤抽出物の分析から同定することができる。3次元架橋構造を形成した溶剤に不溶の高分子量成分については、熱分解GC-M S法を用いることにより、高分子量体を構成する成分として、重合性不飽和基が反応して生成した部位の存在を検証することが可能である。例えば、メタクリレート基、アクリレート基、スチレン等の重合性不飽和基が反応した部位が存在することを質量分析スペクトルパターンから推定することができる。熱分解GC-M S法とは、試料を加熱分解させ、生成するガス成分をガスクロマトグラフィーで分離した後、質量分析を行う方法である。架橋硬化物中に、未反応の重合性不飽和基又は重合性不飽和基が反応して得られた部位と共に、光重合開始剤に由来するの分解生成物や未反応の光重合開始剤が検出されると、感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて得られたものであると結論付けることができる。

また、架橋硬化物中に存在する無機多孔質体の量については、架橋硬化物を空気中で過熱することにより、有機物成分を焼き飛ばし、残渣の重量を測定して得ることができる。また、前記残渣が無機多孔質体であることは、高分解能走査型電子顕微鏡での形態観察、レーザー散乱式粒子径分布測定装置での粒子径分布、および窒素吸着法による細孔容積、細孔径分布、比表面積の測定から同定することができる。

更に本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、上述した本発明の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして成型した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめることを包含する方法で得られうるものが好ましく、この方法で得られたものがより好ましい。

本発明の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する方法としては、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、注型法；ポンプや押し出し機等の機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせる方法；ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法等が例示できる。その際、樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行なうことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などを施しても良い。通常は、PET（ポリエチレンテレフタレート）やニッケルなどの素材からなるバックフィルムといわれる下敷きの上に樹脂組成物を成形するが、印刷機のシリンダー上に直接成形することもできる。そ

## 36

の場合、継ぎ目のないシームレススリーブを形成することができる。また、スリーブ成形・彫刻装置（液状の感光性樹脂組成物を円筒状支持体上に塗布し、光を照射して液状感光性樹脂組成物を硬化・固化させる装置内に、レーザー彫刻用のレーザー光源を組み込んだもの）を用いて印刷版を形成することもできる。このような装置を用いた場合、スリーブを形成した後に直ちにレーザー彫刻して印刷版を形成することができるので、成形加工に数週間の期間を必要としていた従来のゴムスリーブでは到底考えられない短時間加工が実現可能となる。

バックフィルムの役割は、印刷原版の寸法安定性を確保することである。従って、寸法安定性の高いものを選択することが好ましい。バックフィルムの材質としては、ニッケルなどの金属基板や、線熱膨張係数が $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $70\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の材料が好ましい。具体例としては、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビスマレイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンチオエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂からなる液晶樹脂；全芳香族ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂などを挙げることができる。また、これらの樹脂を積層して用いることもできる。例えば、厚み $4.5\text{ }\mu\text{m}$ の

## 37

全芳香族ポリアミドフィルムの両面に厚み50  $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート層を積層したシート等を用いることができる。また、多孔質性のシート、例えば、繊維を編んで形成したクロスや、不織布、フィルムに細孔を形成したもの等をバックフィルムとして用いることができる。バックフィルムとして多孔質性シートを用いる場合、感光性樹脂組成物を孔に含浸させた後に光硬化させることで、感光性樹脂硬化物層とバックフィルムとが一体化するために高い接着強度を得ることができる。クロスあるいは不織布を形成する繊維としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、アルミナ・シリカ繊維、ホウ素繊維、高珪素繊維、チタン酸カリウム繊維、サファイア繊維などの無機系繊維、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、アセテート、プロミックス等の半合成繊維、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ビニロン、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリイミド、アラミド等の合成繊維を挙げることができる。また、バクテリアの生成するセルロースは、高結晶性ナノファイバーであり、薄くて寸法安定性の高い不織布を作製することができる材料である。

また、バックフィルムの線熱膨張係数を小さくする方法としては、バックフィルムに充填剤を添加する方法や、全芳香族ポリアミド等のメッシュ状クロス、ガラスクロスなどに樹脂を含浸あるいは被覆したものを用いる方法などを挙げるこ

とができる。充填剤としては、通常用いられる有機系微粒子、金属酸化物あるいは金属等の無機系微粒子、有機・無機複合微粒子などを用いることができる。また、多孔質微粒子、内部に空洞を有する微粒子、マイクロカプセル粒子、低分子化合物が内部にインターカレーションする層状化合物粒子を用いることもできる。特に、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ゼオライト等の金属酸化物微粒子、ポリスチレン・ポリブタジエン共重合体からなるラテックス微粒子、高結晶性セルロース、生物が生成した高結晶性セルロースナノファイバー等の天然物系の有機系微粒子や繊維等が有用である。

本発明で用いるバックフィルムの表面に物理的処理や化学的処理を行うことにより、感光性樹脂組成物層あるいは接着剤層との接着性を向上させることができる。物理的処理方法としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウエットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線あるいは真空紫外線照射法などを挙げることができる。また、化学的処理方法としては、強酸・強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などを挙げることができる。

成形された感光性樹脂組成物を光又は電子線の照射により架橋硬化せしめて、印刷原版を形成する。また、成型しなから光又は電子線の照射により架橋させることもできる。樹脂組成物の架橋硬化は加熱によって行うこともできる。本発明



においては、装置が簡便で厚み精度が高くできるなどの利点を有することから、光を使って架橋硬化させる方法が好適である。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられるが、その他にも公知の方法で硬化を行うことができる。また、複数の種類の光源の光を照射しても構わない。

レーザー彫刻に用いる原版の厚みは、その使用目的に応じて任意に設定して構わないが、印刷版として用いる場合には、一般的に0.1～1.5mmの範囲である。又、組成の異なる材料を複数積層して多層印刷原版としてもよい。

本発明は、印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻用の多層印刷原版を提供する。本発明の多層印刷原版は、上記の本発明の印刷原版からなる印刷原版層とその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層からなる。通常、レーザー彫刻される印刷原版層の深さ（即ち、レーザー彫刻で除去される部分の厚み）は、0.05～数mmであるため、それ以外の下部層は組成の異なる材料であっても構わない。クッション層となるエラストマー層は、ショアA硬度が20～70、好ましくは30～60である。エラストマー層のショアA硬度が上記範囲内の場合には、適度に変形するため、印刷品質を確保することができる。また、ショアA硬度が70を越えると、クッション層としての役割を果たすことができない。

エラストマー層の材料となるエラストマーはゴム弾性を有するものであれば特に限定はなく、エラストマー層のショアA硬度が上記範囲内である限り、エラストマーに他の成分が含まれていてもかまわない。エラストマー層の材料となるエラストマーとしては、熱可塑性エラストマー、光硬化型エラストマー、熱硬化型エラストマー等を用いることができ、ナノメートルレベルの微細孔を有する多孔質エラストマーであってもよい。特にシート状あるいは円筒状の印刷版への加工性の観点から、エラストマー層は、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されること（即ち、光硬化後にエラストマー化する材料を用いること）が簡便であり好ましい。

クッション層に用いる熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン系熱可塑性エラストマーであるSBS（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン）、SIS（ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレン）やSEBS（ポリスチレンーポリエチレン／ポリブチレンーポリスチレン）；オレフィン系熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；エステル系熱可塑性エラストマー；アミド系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

光硬化型エラストマーとしては、前記熱可塑性エラストマーに光重合性モノマー、可塑剤および光重合開始剤等を混合したものや、プラスチック樹脂に光重合性モノマー、光重合開始剤等を混合した液状組成物などを挙げることができる。

本発明では、光を用いて微細なパターンの形成を行わずに、全面露光により樹脂組成物を硬化させるので、微細パターンの形成機能を考慮する必要がない。従って、ある程度の機械的強度を確保できれば良いため、材料の選定においては自由度が極めて高い。

上述したエラストマー類の他にも、硫黄架橋型ゴム、有機過氧化物、フェノール樹脂初期縮合物、キノンジオキシム、金属酸化物、チオ尿素等の非硫黄架橋型ゴムを用いることもできる。更に、テレケリック液状ゴムと反応する硬化剤を用いて3次元架橋させてエラストマー化したものを使用することもできる。

エラストマー層の厚みに特に限定はないが、通常0.05mm～10mmである。エラストマー層の数に特に限定はないが、通常、1層か2層である。例えば、印刷原版層に近いエラストマー層に耐インク性の高いエラストマー層を設け、その下に耐溶剤性は劣るが、クッション性能の高いエラストマー層を設けることができる。多層印刷原版を形成する場合、バックフィルムを配置する位置は、エラストマー層の下でも、印刷原版層とエラストマー層の間でも構わない。

また、本発明のレーザー彫刻用の印刷版の表面に改質層を形成させることにより、印刷版表面のタックを低減したり、インク濡れ性を向上させることもできる。改質層としては、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等の表

面水酸基と反応する化合物で処理した被膜、あるいは多孔質無機粒子を含有するポリマーフィルムを挙げることができる。

広く用いられているシランカップリング剤は、基材の表面水酸基との反応性の高い官能基を分子内に有する化合物であり、そのような官能基とは、例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジエトキシシリル基、ジメトキシシリル基、ジモノクロロシリル基、モノエトキシシリル基、モノメトキシシリル基、モノクロロシリル基を挙げることができる。また、これらの官能基は分子内に少なくとも1つ以上存在し、基材の表面水酸基と反応することにより基材表面に固定化される。更に本発明においては、シランカップリング剤を構成する化合物として、分子内に反応性官能基としてアクリロイル基、メタクリロイル基、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、パーフルオロアルキル基及びメルカプト基から選ばれた少なくとも1個の官能基を有するもの、あるいは長鎖アルキル基を有するものを用いることができる。

また、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス

## 43

(ジートリデシル) ホスファイトチタネート、ビス(オクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルスルフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト) チタネート等の化合物を挙げることができる。

印刷版の表面に固定化したカップリング剤分子が特に重合性反応基を有する場合、表面への固定化後、光、熱または電子線を照射して架橋させることにより、より強固な被膜とすることもできる。

カップリング剤を用いた処理法について説明する。必要に応じて、上記のカップリング剤を水-アルコール混合液または酢酸水-アルコール混合液で希釈して、処理液を調整する。処理液中のカップリング剤の濃度は、0.05～10.0 wt % が好ましい。カップリング剤を含む処理液は、印刷原版、あるいはレーザー彫刻後の印刷版表面に塗布して用いる。カップリング剤処理液を塗布する方法に特に限定はなく、例えば浸漬法、スプレー法、ロールコート法、或いは刷毛塗り法等を適応することが出来る。また、被覆処理温度、被覆処理

## 44

時間についても特に限定はないが、5～60℃が好ましく、処理時間は0.1～60秒が好ましい。更に樹脂版表面上の処理液層の乾燥を加熱下で行うことが好ましく、加熱温度としては50～150℃が好ましい。

カップリング剤で印刷版表面を処理する前に、キセノンエキシマランプ等の波長が200nm以下の真空紫外線領域の光を照射したり、印刷版表面をプラズマ等の高エネルギー雰囲気中に曝すことにより、印刷版表面に水酸基を発生させて高密度にカップリング剤を固定化することもできる。

また、無機多孔質体粒子を含有する印刷原版層が印刷版表面に露出している場合、プラズマ等の高エネルギー雰囲気下で処理し、表面の樹脂組成物層を若干エッチング除去することにより、印刷版表面に微小な凹凸を形成させることができる。この処理により印刷版表面のタックの低減や表面に露出した無機多孔質体粒子がインクを吸収しやすくすることによるインク濡れ性の向上などの効果も期待できる。

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとし、コンピューターを利用してレーザー装置を操作して原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよい。彫刻を高速度で行なうためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー等の赤外線

## 45

あるいは近赤外線領域に発振波長を有するレーザーが好ましい。また、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第3あるいは第4高調波へ波長変換したYAGレーザー、銅蒸気レーザー等は、有機分子の結合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適している。フェムト秒レーザーなどの極めて高い尖頭出力を有するレーザーを用いることもできる。また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でも良い。一般に樹脂は10  $\mu$ m近傍の波長に吸収を持つため、10  $\mu$ m近傍に発振波長を有する炭酸ガスレーザーを使用する場合には、特にレーザー光の吸収を助けるような成分の添加は必要ではない。しかし、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザーは1  $\mu$ m近辺に発振波長を有するが、この波長領域に光吸収を有する有機物はあまり無いので、光吸収を助ける成分である染料や顔料の添加が必要となる。このような染料の例としては、ポリ（置換）フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物；シアニン化合物；スクアリリウム染料；カルコゲノピリオアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス（カルコゲノピリロ）ポリメチン染料；オキシインドリジン染料；ビス（アミノアリール）ポリメチン染料；メロシアニン染料及びキノイド染料などが挙げられる。顔料の例としてはカーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロムアルミネート、酸化

鉄等の暗色の無機顔料や鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉およびこれら金属にSi、Mg、P、Co、Ni、Y等をドープしたもの等が挙げられる。これら染料、顔料は単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良いし、複層構造にするなどのあらゆる形態で組み合わせても良い。ただし、紫外線あるいは可視光線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させる場合、印刷原版内部まで硬化させるためには、用いる光線領域に吸収のある色素や顔料の添加量は低く抑えることが好ましい。添加する光重合開始剤の種類によっても硬化特性は大きく影響されるが、色素や顔料の添加量は感光性樹脂組成物全量の1wt%以下、好ましくは0.2wt%以下であることが望ましい。

レーザーによる彫刻は酸素含有ガス下、一般には空気存在下もしくは気流下に実施するが、炭酸ガス、窒素ガス下でも実施できる。彫刻終了後、レリーフ印刷版面にわずかに発生する粉末状もしくは液状の物質（カス）は適当な方法、例えば溶剤や界面活性剤の入った水等で洗いとる方法、高圧スプレー等により水系洗浄剤を照射する方法、高圧スチームを照射する方法などを用いて除去しても良い。

本発明の原版は印刷版用レリーフ画像の他、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子回路形成に用いられる絶縁体、抵抗体、導電体、半導体（有機半導体を含む）ペーストあるいはインクのパターニング用レリーフ画像、



## 47

窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に利用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に挙げる実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例及び比較例で用いた重合性不飽和基を有する樹脂は、以下の製造例に従って合成した。

なお、重合性不飽和基を有する樹脂の数平均分子量と重合性不飽和基の平均数は以下の方法で測定した。

数平均分子量： 高速GPC装置（日本国、東ソー社製のHLC-8020）とポリスチレン充填カラム（商標：TSKgel GMHXL；日本国、東ソー社製）を用い、テトラヒドロフラン（THF）で展開して測定した。カラムの温度は40℃に設定した。GPC装置に注入する試料としては、樹脂濃度が1wt%のTHF溶液を調製し、注入量を10μlとした。また、検出器としては、紫外吸収検出器を使用し、モニター光として254nmの光を用いた。

1分子あたりの重合性不飽和基の平均数： ジオール化合物とトリレンジイソシアネートの反応生成物である末端に2個の水酸基を有する反応中間体、および中間体に2-メタクリロイルオキシイソシアネートを添加して水酸基とイソシアネート基を反応させた最終生成物とを、重水素置換クロロホ

ルムに溶解したもののNMRを測定した。NMRは、日本国、日本電子社製の $\alpha 500$ 型（測定周波数：500MHz）を用いた。得られたNMRスペクトルを解析することにより、反応中間体および最終生成物の分子構造を決めた。具体的には、反応せずに残存する水酸基と、水酸基と2-メタクリロイルオキシソシアネートのイソシアネート基が反応することにより分子中に導入されたメタクリル基を確認し、また測定で得られる積分値から注目する官能基の相対的比率を計算する。1分子あたりの重合性不飽和基の平均数は、分子中に導入されたメタクリレート基に対する残存水酸基の相対的比率をRとし、下記計算式から得られる値とした。

$$(\text{1分子あたりの重合性不飽和基の平均数}) = 2 - R。$$

また、製造例1から9において、2-メタクリロイルオキシソシアネートのイソシアネート基に注目し、FT-IR（1640型フーリエ変換赤外分光光度計）（米国、パーキンエルマー社製）を用いて反応残存量をモニターすることにより反応時間を決定した。

#### 製造例1

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、日本国、旭化成株式会社製のポリテトラメチレングリコール（ $M_n$ : 1,830、OH価: 61.3）500gと

## 50

トリレンジイソシアナート52.40gを加え、60℃で加熱しながら約3時間反応させた。その後、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート25.24gとポリプロピレングリコールモノメタクリレート(Mn:400)31.75gを添加し、さらに2時間反応させて、末端がメタクリル基(1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は約2個)であり、数平均分子量が約20,000の樹脂(I)を得た。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しないプラスターだった。

## 製造例2

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、日本国、クラレ株式会社製のポリカーボネートジオール(商標:クラレポリオールC-2015N)(Mn:2,000、OH価:56.0)500gとトリレンジイソシアナート49.86gを加え、60℃で加熱しながら約3時間反応させた。その後、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート26.63gとポリプロピレングリコールモノメタクリレート35.27gを添加し、さらに2時間反応させて、末端がメタクリル基(1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は約2個)であり、数平均分子量が約15,000の樹脂(II)を得た。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しない

プラストマーだった。

### 製造例 3

温度計、攪拌機、還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、日本国、クラレ株式会社製のポリイソブレンポリオール（商標：L I R - 5 0 6）（ $M_n$ ：1, 6 4 0 0、OH 価：1 7 . 1）5 0 0 g と 2 - メタクリロイルオキシイソシアネート 2 3 . 6 5 g を加え、6 0 °C で 7 時間反応させて、末端がメタクリル基（1 分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は 5 個）であり、数平均分子量が 1 7 , 2 0 0 の樹脂（Ⅲ）を得た。この樹脂は 2 0 °C では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しないプラストマーだった。

### 製造例 4

温度計、攪拌機、還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、日本国、旭化成株式会社製のポリテトラメチレングリコール（ $M_n$ ：1 8 3 0、OH 価：6 1 . 3）5 0 0 g とトリレンジイソシアネート 5 2 . 4 0 g を加えて 6 0 °C で約 3 時間反応させた。その後、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 6 . 2 g とポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ $M_n$ ：4 0 0）7 . 9 g を添加し、さらに 2 時間反応させた。次いで、エタノール 2 0 g を加えてさらに 2 時間反

## 52

応させた。末端がメタクリル基（1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は0.5個）であり、数平均分子量が約20,000の樹脂（IV）を得た。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しないプラストマーだった。

## 製造例5

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、日本国、旭化成株式会社製のポリカーボネートジオール（商標：PCDL L4672）（Mn：1,990、OH価：56.4）447.24gとトリレンジイソシアネート30.83gを加え、80℃に加熱しながら約3時間反応させた。その後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート14.83gを添加し、さらに約3時間反応させて、末端がメタクリル基（1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は約2個）であり、数平均分子量が約10,000の樹脂（V）を得た。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しないプラストマーだった。

## 製造例6

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、日本国、旭化成株式会社製のポリカーボネートジオール

## 53

ル（商標：PCDL L 4672）（ $M_n$ ：1,990、O  
H価：56.4）447.24gとトリレンジイソシアネート  
30.83gを加え、80℃で加熱しながら約3時間反応  
させた。その後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート  
7.42gを添加し、さらに約3時間反応させて、末端がメ  
タクリル基（1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は  
約1個）であり、数平均分子量が約10,000の樹脂  
（VI）を得た。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を  
加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しな  
いブラストマーだった。

## 製造例7

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラス  
コに、日本国、旭化成株式会社製のポリカーボネートジオー  
ル（商標：PCDL L 4672）（ $M_n$ ：1,990、O  
H価：56.4）449.33gとトリレンジイソシアネート  
12.53gを加え、80℃に加熱しながら約3時間反応  
させた。その後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート  
47.77gを添加し、さらに約3時間反応させて、末端が  
メタクリル基（1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均  
は約2個）であり、数平均分子量が約3,000の樹脂  
（VII）を得た。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を  
加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しない

プラストマーだった。

#### 製造例 8

温度計、攪拌機、還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、日本国、旭化成株式会社製のポリカーボネートジオール（商標：PCDL L 4 6 7 2）（ $M_n$ ：1, 990、OH価：56.4）449.33g とトリレンジイソシアネート 12.53g を加え、80℃で加熱しながら約 3 時間反応させた。その後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート 23.89g を添加し、さらに約 3 時間反応させて、末端がメタクリル基（1 分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は約 1 個）であり、数平均分子量が約 3, 000 の樹脂（Ⅷ）を得た。この樹脂は 20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しないプラストマーだった。

#### 製造例 9

温度計、攪拌機、還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、日本国、東京化成工業株式会社製のトリプロピレングリコール（ $M_n$ ：192）500.00g とトリレンジイソシアネート 283.52g を加え、80℃で加熱しながら約 3 時間反応させた。その後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート 75.98g を添加し、さらに約 3 時間反応させ



## 55

て、末端がメタクリル基（１分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均は約０．５個）であり、数平均分子量が約８００の樹脂（Ⅸ）を得た。この樹脂は２０℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しないプラストマーだった。

以下の実施例及び比較例において、樹脂組成物に関する物性は以下のように評価した。

### （１）レーザー彫刻

レーザー彫刻は、炭酸ガスレーザー彫刻機（商標：TYP STAMPLAS SN 09、ドイツ国、B A A S E L社製）を用いて行った。彫刻は、網点（80 lpiで面積率約１０％）、５００μm幅の凸線による線画、及び５００μm幅の白抜き線を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さを大きく設定すると、微細な網点部パターンのトップ部分の面積が確保できず、形状も崩れて不鮮明となるため、彫刻深さは０．５５mmとした。

### （２）カス拭き取り回数とカス残存率

レーザー彫刻後のレリーフ印刷版上のカスは、エタノールもしくはアセトンを含浸させた不織布（商標：B E M C O T M-3、日本国、旭化成株式会社製）を用いて拭き取った。

## 56

彫刻後に発生する粘稠性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数をカス拭き取り回数とした。この回数が多いと、液状カスの量が多いことを意味する。優れた印刷版のカス拭き取り回数は5回以下、好ましくは3回以下である。

更に、レーザー彫刻前の印刷原版、レーザー彫刻直後の印刷版、及び拭き取り後のレリーフ印刷版の各々重量を測定し、下記の式により、彫刻時のカス残存率を求めた。

$$\frac{(\text{彫刻直後の版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量})}{(\text{彫刻前の原版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量})} \times 100$$

優れた印刷版のカス残存率は15wt%以下、好ましくは10wt%以下である。

### (3) レリーフ印刷版面のタック測定

拭き取り後のレリーフ印刷版面のタック測定は、日本国、株式会社東洋精機製作所製のタックテスターを用いて行なった。20℃において、レリーフ印刷版(試料片)の平滑な部分に半径50mm、幅13mmのアルミニウム輪の幅13mmの部分を接触させ、アルミニウム輪に0.5kgの荷重を加え4秒間放置した。次に、毎分30mmの一定速度でアルミニウム輪を引き上げ、アルミニウム輪が試料片から離れる際の抵抗力をプッシュプルゲージで読み取った。この値が大きいもの程、タック(ベトツキ度)が大きく、接着力が高い。

優れた印刷版のタックは150 N/m以下、好ましくは100 N/m以下である。

#### (4) 網点部の形状

レリーフ印刷版面において、彫刻した部位のうち、80 lpi (lines per inch) で面積率約10%の網点部の形状を電子顕微鏡で、200倍～500倍の倍率で観察した。網点が円錐形または擬似円錐形(円錐の頂点付近を円錐の底面に平行な面で切った、末広りの形状)の場合には、印刷版として良好である。

#### (5) 多孔質体及び無孔質体の細孔容積、平均細孔径及び比表面積

多孔質体又は無孔質体2gを試料管に取り、前処理装置で150℃、1.3Pa以下の条件下で12時間減圧乾燥した。乾燥した多孔質体又は無孔質体の細孔容積、平均細孔径及び比表面積は、米国、カンタクローム社製の「オートソープ3MP」を用い、液体窒素温度雰囲気下、窒素ガスを吸着させて測定した。具体的には、比表面積はBET式に基づいて算出した。細孔容積及び平均細孔径は、窒素の脱着時の吸着等温線から円筒モデルを仮定し、BJH(Brett-Joyner-Halenda)法という細孔分布解析法に基づいて算出した。

## 58

## (6) 多孔質体及び無孔質体の灼熱減量

測定用の多孔質体又は無孔質体の重量を記録する。次に測定用試料を高温電気炉（FG31型；日本国、ヤマト科学社製）に入れ、空気雰囲気、950℃の条件下で2時間処理した。処理後の重量変化を灼熱減量とした。

## (7) 粘度

樹脂組成物の粘度は、B型粘度計（B8H型；日本国、東京計器社製）を用い、20℃で測定した。

## 実施例1～9、比較例1～4

製造例1～9で得られた樹脂（I）から（IX）またはスチレンブタジエン共重合体（以下、“SBS”と略す）（日本国、旭化成株式会社製の「タフブレンA」）を樹脂（a）として用い、表1に示した有機化合物（b）、無機多孔質体（c）、光重合開始剤（d）及びその他の添加剤を用いて樹脂組成物を製造した。具体的には、表1の配合量に従い、原料をすべて攪拌羽とモータ（商標：スリーワンモーター）を設けたセパラブルフラスコに加え、80℃、空気の下で攪拌混合した。得られた混合物を40℃まで冷却し、そのまま40℃で放置することで脱泡し、樹脂組成物を得た。使用した有機化合物（b）については、表2にまとめた。又、以下の日本国、富士シリシア化学株式会社製の多孔質性微粉末

シリカを無機多孔質体(c)として使用した。

C-1504: 商標:サイロスフェアC-1504

(数平均粒子径:  $4.5 \mu\text{m}$ 、比表面積:  $520 \text{m}^2/\text{g}$ 、  
平均細孔径:  $12 \text{nm}$ 、細孔容積:  $1.5 \text{ml/g}$ 、灼熱減  
量:  $2.5 \text{wt}\%$ 、吸油量:  $290 \text{ml}/100 \text{g}$ 、多孔  
度:  $780$ )、

CH-4004: 商標:サイロホーピック4004

(数平均粒子径:  $8.0 \mu\text{m}$ 、比表面積:  $300 \text{m}^2/\text{g}$ 、  
平均細孔径:  $17 \text{nm}$ 、細孔容積:  $1.25 \text{ml/g}$ 、灼熱  
減量:  $5.0 \text{wt}\%$ 、吸油量:  $200 \text{ml}/100 \text{g}$ 、多孔  
度:  $800$ )、及び

C-470: 商標:サイリシア470

(数平均粒子径:  $14.1 \mu\text{m}$ 、比表面積:  $300 \text{m}^2/\text{g}$ 、  
平均細孔径:  $17 \text{nm}$ 、細孔容積:  $1.25 \text{ml/g}$ 、灼熱  
減量:  $5.0 \text{wt}\%$ 、吸油量:  $180 \text{ml}/100 \text{g}$ 、多孔  
度:  $1410$ )。

(尚、平均粒子径と吸油量はカタログに記載されていた値であるが、そのほか物性は測定値である。多孔度は、密度を  $2 \text{g}/\text{cm}^3$  として算出した値である。)

得られた樹脂組成物をPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に厚さ  $2.8 \text{mm}$  のシート状に成形した。次に、日本国、旭化成株式会社製のALF型213E露光機と紫外線低圧水銀ランプ(日本国、東芝社製の「FLR20

## 60

S・B-DU-37C/MJ) (発光波長: 350~400 nm、ピーク波長: 370 nm) を用い、真空下でレリーフ面は 1000 mJ/cm<sup>2</sup>、バック面は 500 mJ/cm<sup>2</sup> で 10 分間露光し、印刷原版を作製した。

作製した印刷原版に、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いてパターン of 彫刻を行ない、得られたレリーフ印刷版面を評価した。その評価結果を表 3 に示す。

また、実施例及び比較例で製造した感光性樹脂組成物は、20℃において塑性変形する液状樹脂であり、プラストマーであった。表 4 には感光性樹脂組成物の 20℃における粘度を示した。

表 1

	樹脂 (a)		有機化合物 (b)		無機多孔質体 (c)	重合開始剤 (d) *3		その他の添加剤 *4			
	種類	配合量*1	種類	配合量*1		種類	配合量*1		種類	配合量*1	
実施例 1	(I)	100	LMA PPMA DEEHA TEGDMA TMPTMA	6 15 25 2 2	なし	C-1504	5	DMPAP	0.6	BHT	0.5
比較例 1	(II)	100	同上	同上	なし	なし	なし	同上	同上	同上	同上
実施例 2	(II)	100	同上	同上	なし	なし	C-1504	5	同上	BHT	0.5
実施例 3	(III)	100	同上	同上	なし	なし	同上	同上	同上	BHT	0.5
比較例 2	SBS	100	同上	同上	なし	なし	なし	同上	同上	同上	同上
比較例 3	(IV)	100	同上	同上	なし	なし	C-1504	7	同上	同上	同上
実施例 4	(V)	100	BZMA CHMA BDEGMA	25 19 6	88	同上	5	同上	同上	同上	同上
実施例 5	(VI)	100	CHMA BDEGMA TMPTMA	38 12 3	72	同上	7	同上	同上	同上	同上
実施例 6	(VII)	100	BZMA	50	100	同上	5	同上	同上	同上	同上
実施例 7	(VIII)	100	PEMA TMPTMA	47 3	94	同上	7	同上	同上	同上	同上
比較例 4	(IX)	100	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 8	(VI)	100	BZMA CHMA BDEGMA	25 19 6	88	C-4004	5	同上	同上	同上	同上
実施例 9	(VII)	100	同上	同上	同上	C-470	5	同上	同上	同上	同上

\* 1 : 表中の配合量の単位は重量部である。

\* 2 : 実施例及び比較例で用いた有機化合物 (b) の内、脂環式官能基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する化合物は、BZMA、CHMA および PEMA である。

\* 3 : DMPAP は 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンである。

\* 4 : BHT は 2, 6-ジ-tert-ブチルアセトフェノンであり、LB はラウリン酸-n-ブチルである。

表 2

表 1 で使用 した略語	名称	数平均分子量* <sup>1</sup>	1 分子あたり の重合性不飽 和基の数* <sup>2</sup>
LMA	ラウリルメタクリレート	254	1
PPMA	ポリプロピレングリコールモノ メタクリレート	400	1
DEEHEA	ジエチレングリコール-2-エ チルヘキシルメタクリレート	286	1
TEGDMA	テトラエチレングリコールジメ タクリレート	330	2
TMPTMA	トリメチロールプロパントリメ タクリレート	339	3
BZMA	ベンジルメタクリレート	176	1
CHMA	シクロヘキシルメタクリレート	167	1
BDEGMA	ブトキシジエチレングリコール メタクリレート	230	1
PEMA	フェノキシエチルメタクリレー ト	206	1

\*<sup>1</sup> : 有機化合物 (b) の分子量を GPC 法で分析した結果、多分散度が 1.1 未満の単一ピークを示したので、数平均分子量は、質量分析法で求めた。

\*<sup>2</sup> : NMR を用いて評価した値である。



63

表3

	彫刻後の カス残率 (wt %)	彫刻後のカス 拭き取り回数 (エタノール付き BEMCOT)	拭き取り後の レリーフ上の タック (N/m)	網点部の形状
実施例1	7.8	$\leq 3$	49	円錐状で良好
比較例1	11.0	10	167	円錐状で良好
実施例2	6.0	$\leq 3$	88	円錐状で良好
実施例3	8.4	$\leq 3$	83	円錐状で良好
比較例2	16.6	30<	69	崩れて不鮮明
比較例3	8.2	$\leq 3$	118	崩れて若干不鮮明
実施例4	5.1	$\leq 3$	78	円錐状で良好
実施例5	3.5	$\leq 3$	93	円錐状で良好
実施例6	5.0	$\leq 3$	83	円錐状で良好
実施例7	4.3	$\leq 3$	93	円錐状で良好
比較例4	10.0	$\leq 3$	196	崩れて不鮮明
実施例8	8.2	$\leq 3$	125	円錐状で良好
実施例9	5.2	$\leq 3$	118	円錐状で良好

表4

	感光性樹脂組成物の粘度 Pa·s (20℃)
実施例1	3000
実施例2	2830
実施例3	700
実施例4	2100
実施例5	2500
実施例6	80
実施例7	95
実施例8	2000
実施例9	2100
比較例1	2340
比較例2	— (固体)
比較例3	2700
比較例4	9.5

## 64

## 実施例 10

比較例 2 で用いた感光性樹脂組成物を厚さ 2 mm のシート状に成形し、実施例 1 と同じ方法で光硬化させ、印刷原版のエラストマー層（クッション層）とした。エラストマー層のショア A 硬度は 55 だった。

このエラストマー層の上に実施例 4 で用いた感光性樹脂組成物（V）を厚さ 0.8 mm に塗布し、実施例 4 と同様に光硬化し、印刷原版を作製した。

作製した印刷原版に、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いてパターンへの彫刻を行ない、得られたレリーフ印刷版面を評価した。彫刻後のカス残率は 5.7 wt %、彫刻後のカス拭き取り回数は 3 回以下、拭き取り後のレリーフ上のタックは 83 N/m、網点部の形状は円錐状で良好であった。

## 比較例 5

無機多孔質体（c）の代わりに有機多孔質球状微粒子を使用する以外は、実施例 4 と同様に印刷原版を作製した。有機多孔質微粒子には、架橋ポリスチレンからなり、数平均粒子径は  $8 \mu\text{m}$ 、比表面積は  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径は 50 nm、細孔容積は  $2.5 \text{ ml/g}$  の微粒子を用いた。

炭酸ガスレーザーで印刷原版を彫刻したところ、粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は 30 回を越えた。これは、有機多孔質微粒子がレーザー光照射により熔融・分

解し、多孔質性を保持できなかったためと考えられる。

#### 比較例 6

無機多孔質体の代わりにカーボンブラック（商標：シースト SP、SRF-LS；日本国、東海カーボン社製）（平均粒子径 95 nm、比表面積  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 1 nm 未満）を 0.2 wt % 含有させる以外は、実施例 4 と同様に感光性樹脂組成物を作成した。X 線回折から求めたカーボンブラック粒子の面間隔を平均細孔径とし、密度を  $2.25 \text{ g}/\text{cm}^3$  として計算した多孔度は 0.8 だった。

作製した感光性樹脂組成物を用いて、実施例 4 と同様に印刷原版の作製を試みたところ、液状感光性樹脂組成物を硬化させることはできなかった。更にレリーフ面露光量を  $600 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  まで上げて、硬化したのは表面層の約 0.2 mm 程度であり、レーザー彫刻印刷原版として使用できるものではなかった。

硬化した約 0.2 mm の硬化物層を取り出し、液状物の残存する面に再度、紫外線を照射し硬化させたものを擬似印刷版とし、彫刻深さを 0.1 mm に設定し、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いて彫刻を実施した。その結果、彫刻カスは粘稠性液状物であった。これは、カーボンブラックの添加によって、擬似印刷版内部の硬化が不十分であるためと考えられる。このような現象は、紫外線領域に大きな光吸収特性を有する

## 66

微粒子を感光性樹脂に添加し、それを光硬化する系に見られる一般的な現象である。また、本比較例のように極めて少量の添加量では、カーボンブラックによる液状カスの除去は期待できない。

## 比較例 7

無機多孔質体 (c) の代わりに無孔質体であるアルミノシリケート (商標: シルトン AMT 08 L、日本国、水澤化学社製) を用いる以外は、実施例 4 と同様に印刷原版を作製した。用いた無孔質体は平均粒子径が  $0.9 \mu\text{m}$ 、細孔容積が  $0.08 \text{ ml/g}$ 、比表面積が  $21 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸油量が  $60 \text{ ml}/100 \text{ g}$  であった。密度を  $2 \text{ g/cm}^3$  として計算した多孔度は 6.3 であった。

炭酸ガスレーザーで印刷原版を彫刻したところ、粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は 10 回を越えた。網点部の形状は円錐状だったものの、拭き取り後のレリーフ上のタックは  $280 \text{ N/m}$  と高かった。

## 比較例 8

無機多孔質体の代わりに無孔質体であるアルミノシリケート (商標: シルトン AMT 25、日本国、水澤化学社製) を用いる以外は、実施例 4 と同様に印刷原版を作製した。用いた無孔質体は平均粒子径が  $2.9 \mu\text{m}$ 、細孔容積が  $0.00$

## 67

6 ml / g、比表面積が  $2.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸油量が  $40 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  であった。密度を  $2 \text{ g} / \text{cm}^3$  として計算した多孔度は 2.2 であった。

炭酸ガスレーザーで印刷原版を彫刻したところ、粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は 10 回を越えた。網点部の形状は円錐状だったものの、拭き取り後のレリーフ上のタックは  $300 \text{ N} / \text{m}$  と高かった。

## 比較例 9

無機多孔質体の代わりに無孔質体であるソジウムカルシウムアルミノシリケート（商標：シルトン J C 50、日本国、水澤化学社製）を用いる以外は、実施例 4 と同様に印刷原版を作製した。用いた無孔質体は平均粒子径が  $5.0 \mu \text{m}$ 、細孔容積が  $0.02 \text{ ml} / \text{g}$ 、比表面積が  $6.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸油量が  $45 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  であった。密度を  $2 \text{ g} / \text{cm}^3$  として計算した多孔度は 1.1 であった。

炭酸ガスレーザーで彫刻後、粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は 10 回を越えた。網点部の形状は円錐状だったものの、拭き取り後のレリーフ上のタックは  $260 \text{ N} / \text{m}$  と高かった。

### 産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物を用いると、高い版厚精度及び寸法精度を有し、レーザー彫刻の際に発生するカスが少なく、レーザー彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さい印刷版を製作することができる。このような印刷原版は、フレキシ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターンの形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成、電子回路形成における導体、半導体、絶縁体のパターン印刷に公的に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) 数平均分子量が1,000~100,000であり、1分子に含まれる重合性不飽和基の数の平均が少なくとも0.7となる量の重合性不飽和基を含有する、20℃でプラスチックである樹脂100重量部と、

(b) 数平均分子量が1,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5~200重量部と、

(c) 無機多孔質体1~100重量部  
を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

2. 無機多孔質体(c)の数平均粒子径が0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ mであり、平均細孔径が1nm~1,000nmであり、且つ細孔容積が0.1ml/g~10ml/gであること特徴とする、請求項1に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

3. 感光性樹脂組成物が、(d)光重合開始剤を更に包含することを特徴とする、請求項1または2に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

4. 有機化合物(b)の少なくとも20wt%が脂環式官能

基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

5. 無機多孔質体(c)の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g} \sim 2,000\text{ ml}/100\text{ g}$ であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

6. 凸版印刷原版用であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

7. シート状または円筒状に成形した感光性樹脂組成物の硬化物であって、無機多孔体を含むことを特徴とするレーザー彫刻可能な印刷原版。

8. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、該印刷原版層は請求項7に記載の印刷原版からなり、該エラストマー層のショアA硬度は20～70であるレーザ



一彫刻可能な多層印刷原版。

9. 該エラストマー層が、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、請求項8に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

10. 請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして

成形した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめる

ことを包含する方法によって得られうるレーザー彫刻可能な印刷原版。

11. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、該印刷原版層は請求項10に記載の印刷原版からなり、該エラストマー層のショアA硬度は20～70であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

12. 該エラストマー層が、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、請求項11に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

## 72

13. 請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして

成型した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめる

ことを包含する方法で得られたレーザー彫刻可能な印刷原版。

14. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、該印刷原版層は請求項13に記載の印刷原版からなり、該エラストマー層のショアA硬度は20～70であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

15. 該エラストマー層が、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、請求項8に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B41N1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B41N1/12, G03F7/004, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-318315 A (Konica Corp.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	7 1-6, 8-15
A	JP 10-193821 A (Kureha Erasutoma Kabushiki Kaisha), 28 July, 1998 (28.07.98), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2000-225780 A (Konica Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 October, 2002 (10.10.02)Date of mailing of the international search report  
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08811

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 450199 A1 (AGFA-GEVAERT naamloze vennootschap), 09 October, 1991 (09.10.91), & JP 5-19460 A	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> B41N1/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> B41N1/12, G03F7/004, G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-318315 A (コニカ株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	7
A		1-6, 8-15
A	JP 10-193821 A (クレハエラストマー株式会社) 1998. 07. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日目の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 10. 02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-225780 A (コニカ株式会社) 2000. 08. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	EP 450199 A1 (AGFA-GEVAERT naam loze vennootschap) 1991. 10. 09 & JP 5-19460 A	1-15